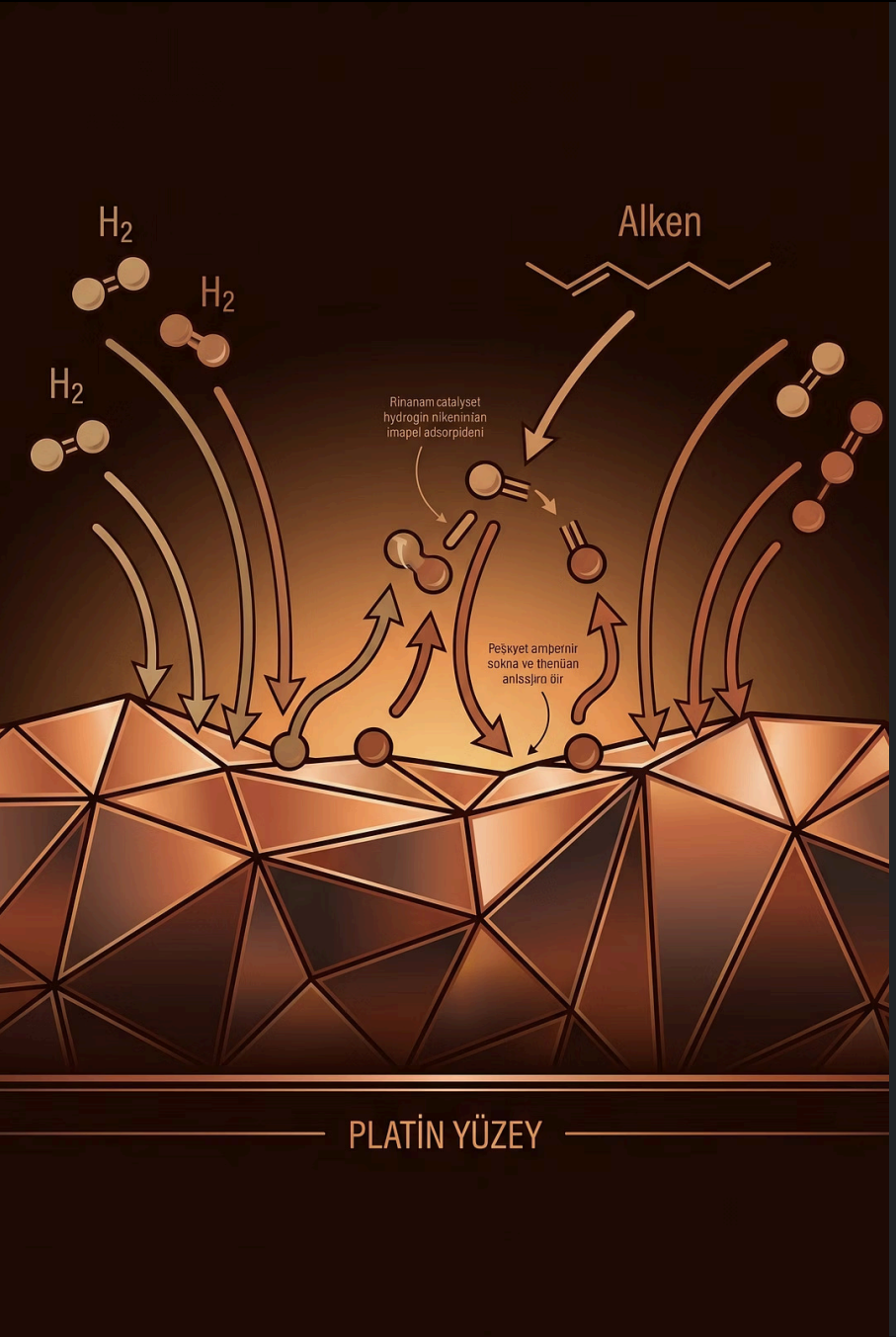


Alkenlerin Katalitik Hidrojenasyonu

Mekanistik Derinlik, Güncel Araştırmalar ve Varlıkbilimsel Analiz

DERS SUNUMU

TERADİGMA

Alken Nedir? Reaktiviteyi Belirleyen Yapı

Alkenler, yapılarında en az bir karbon-karbon çift bağı (C=C) barındıran doymamış hidrokarbonlardır.

Kritik Yapısal Unsur

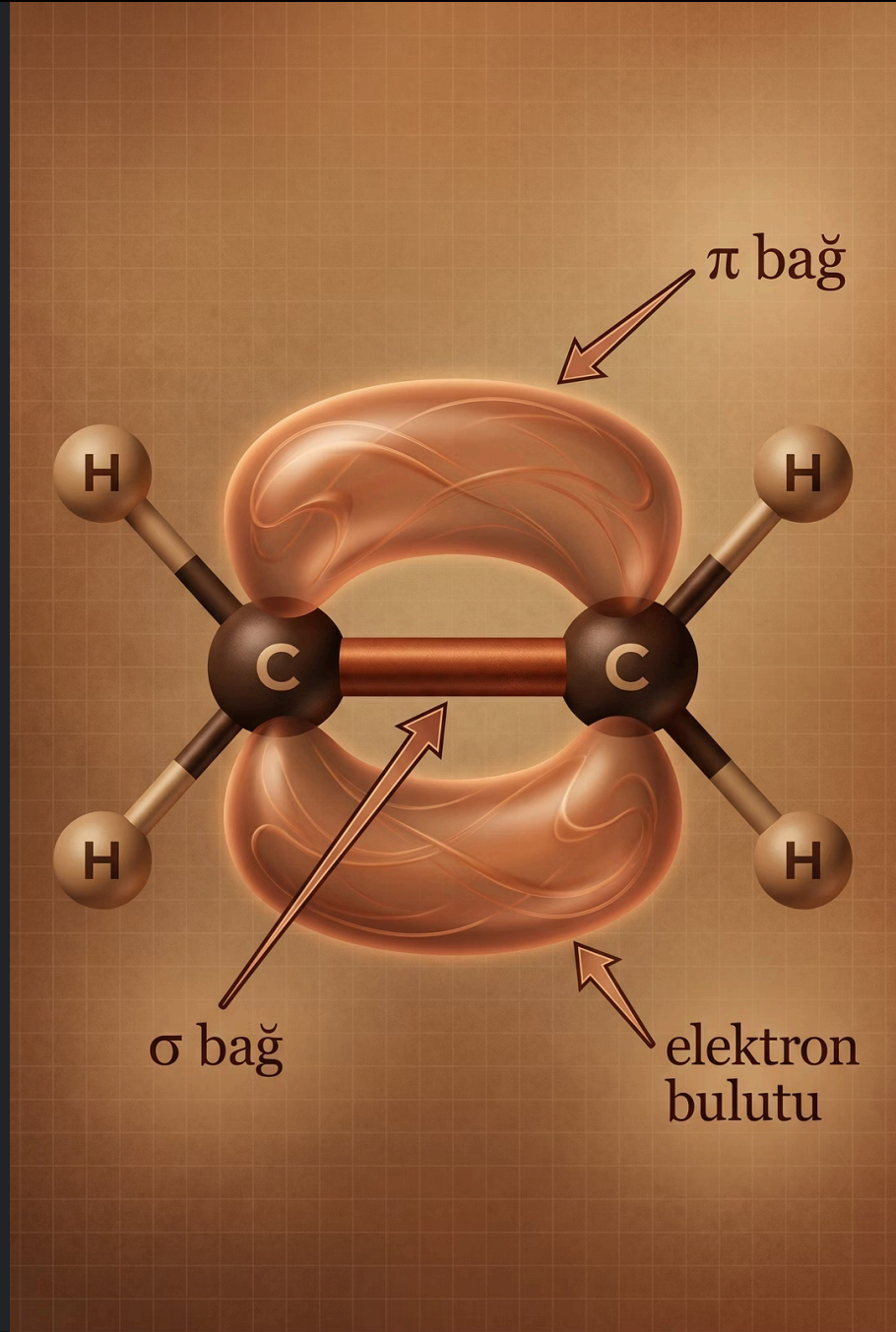
Bu çift bağ, molekülün geometrisini ve kimyasal kaderini belirleyen en kritik yapısal unsur olarak tasarlanmıştır.

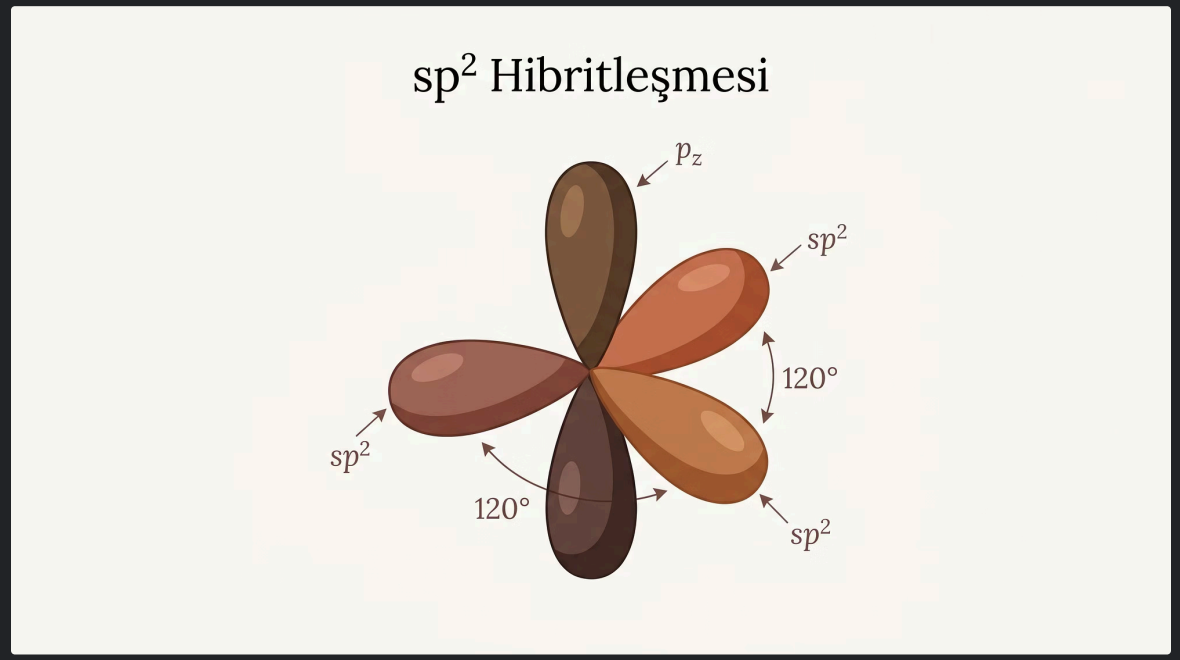
Yüksek Reaktivite

Alkanlara kıyasla çok daha yüksek reaktivite, pi bağındaki elektron yoğunluğunun dış etkilere açık konumlanmasından kaynaklanır.

Aktif Bölge

Katalitik hidrojenasyonda metal yüzeyine tutunmayı sağlayan ve H atomlarının eklendiği aktif bölge, tam olarak bu pi bağıdır.





sp2 Hibritleşmesi: Geometrinin Zorunlu Sonucu

- Alkendeki her karbon atomu, bir s ve iki p orbitalinin birleşimiyle üç adet eşenerjili sp2 hibrit orbitali oluşturacak şekilde düzenlenmiştir
- Bu üç orbital, elektrostatik itme kuvvetlerinin bir gereği olarak uzayda birbirinden 120 derece açıyla, düzlem üçgen geometriye yerleşir
- Hibritleşmeye katılmayan pz orbitali bu düzleme dik konumlanır

> Bu yerleşim, atomların bir "tercihi" değil; fizik kanunlarının zorunlu kıldığı bir denge halidir.

Sigma ve Pi Bağı: İki Farklı Karakter

Sigma (σ) Bağı

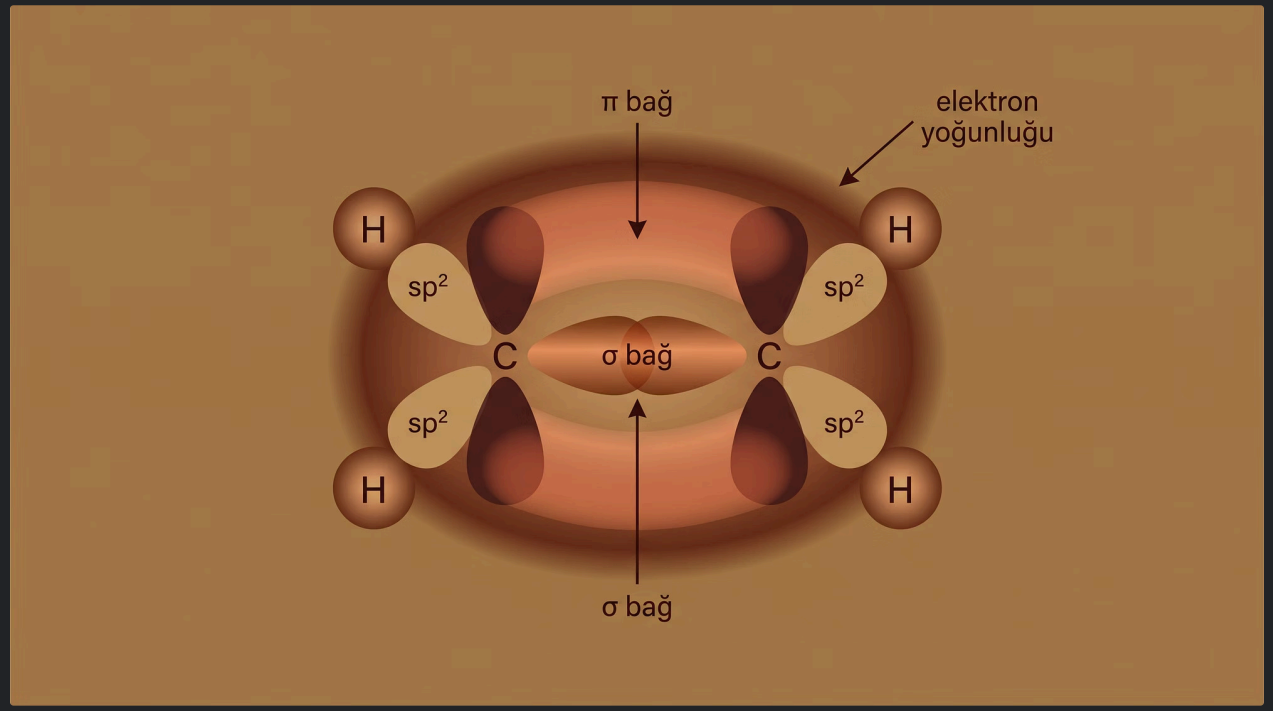
Eksenel olarak örtüşen sp2 orbitalleri güçlü ve kararlı **sigma (σ) bağını** oluşturur. Çekirdekleri birleştiren eksen boyunca yoğunlaşmış, kararlı bir yapıdır.

Pi (π) Bağı

Düzleme dik pz orbitallerinin yanal örtüşmesi, daha zayıf ancak reaktivite açısından hayati olan **pi (π) bağını** tesis eder.

Elektron Bulutu Konumu

Pi bağındaki elektron bulutu, çekirdekleri birleştiren eksenin üstünde ve altında, daha gevşek ve ulaşılabilir bir konumda bulunur.



Pi bağındaki elektron bulutu, metal yüzeyine tutunmayı sağlayan ve katalitik hidrojenasyonun başladığı kritik bölgedir. Sigma bağı güçlü ve kararlıyken, pi bağı reaktiviteyi doğuran zayıf halkadır.

Termodinamiğin Onayı: Ekzotermik Süreç

Genel denklem: $R_2C{=}CR_2 + H_2 \rightarrow R_2CH{-}CHR_2 + Isı$

Enerji Dengesi

Kırılan bağlar (H–H sigma ve C=C pi) ile oluşan bağlar (iki C–H sigma ve bir C–C sigma) arasındaki enerji farkı, ürünleri reaktanlardan daha kararlı bir seviyeye taşır.

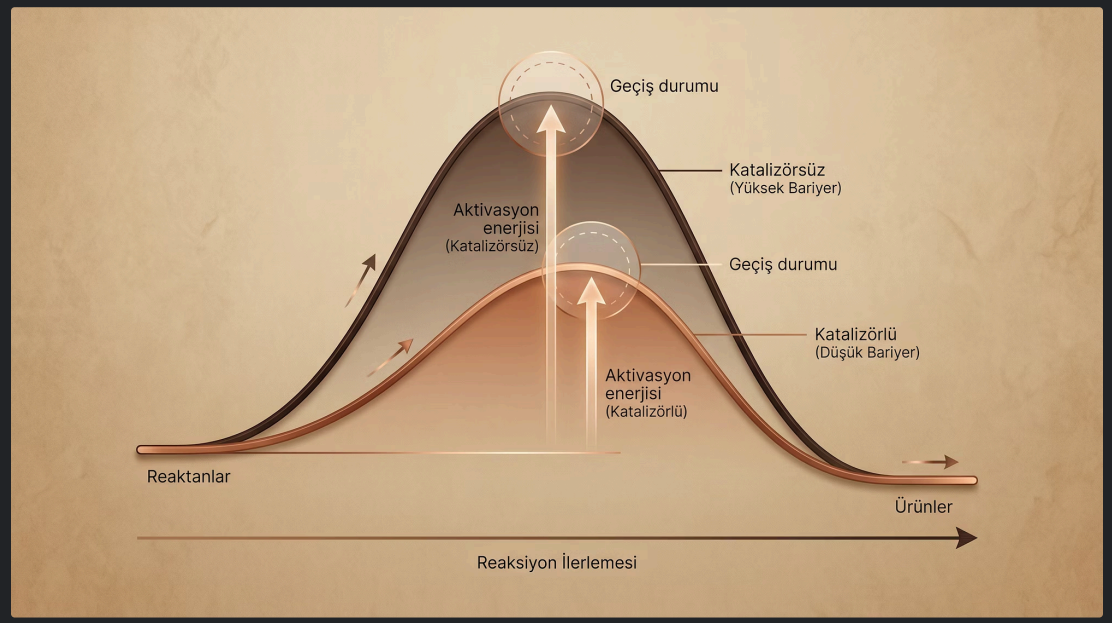
Etilen Örneği

Etilenin (C_2H_4) etana (C_2H_6) dönüşümünde mol başına yaklaşık **137 kJ** enerji açığa çıkar.

Önemli Uyarı

Reaksiyon termodinamik olarak "yokuş aşağı"dır; ancak bu onay, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşeceği anlamına gelmez.

Kinetik Engel: Neden Katalizör Zorunlu?



H–H Bağ Enerjisi

H–H bağının kırılması için gereken enerji yaklaşık **436 kJ/mol**'dür; moleküllerin oda sıcaklığındaki ortalama kinetik enerjisi bu bariyeri aşmak için yetersiz kalır.

Entropi Faktörü

Moleküllerin uzayda doğru yönelimle çarpışma olasılığı da (entropi faktörü) reaksiyonu kısıtlar.

Katalizörün Rolü

Katalizör, başlangıç ve bitiş noktalarını (termodinamiği) değiştirmez; aktivasyon enerjisi çok daha düşük olan alternatif bir mekanizma sunar.

Heterojen Kataliz: Fazlar ve Aktif Bölgeler

Endüstriyel uygulamaların büyük çoğunluğunda tercih edilen bu sistemde katalizör katı, reaktanlar sıvı veya gaz fazındadır.

Aktif Bölgeler

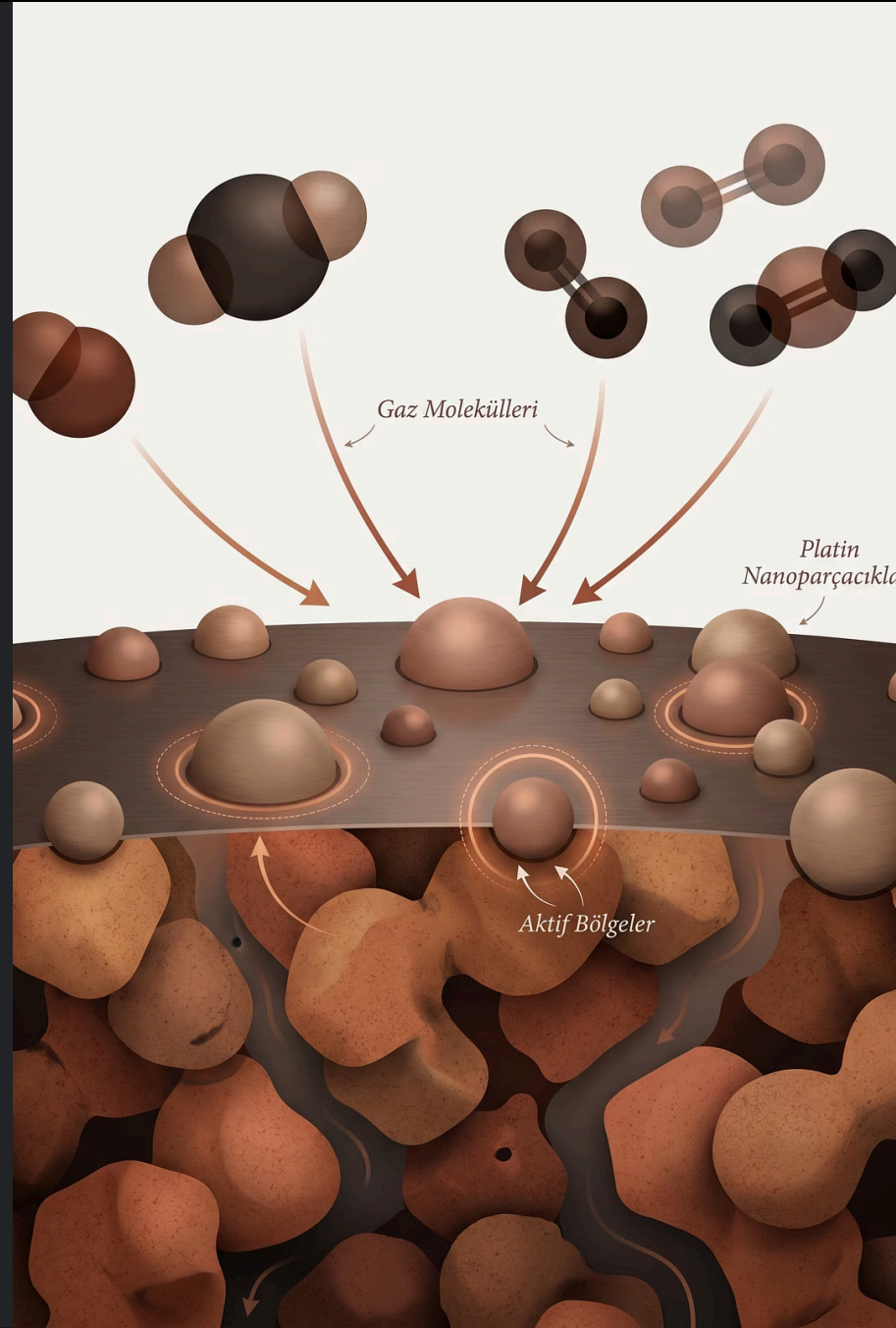
Reaksiyon, katı katalizörün yüzeyindeki **aktif bölgelerde** (active sites) gerçekleşir.

Geçiş Metalleri

Pt, Pd, Ni, Rh, Ru gibi geçiş metalleri bu sistemde etkin katalizörler olarak kullanılır.

Yüzey Alanı

Yüzey alanı arttırılarak atomik ölçekte temas sağlanır.



Heterojen Kataliz: Sürecin Altı Adımı

Adsorpsiyon aşaması (kemisorpsiyon), reaktanların metal yüzeyindeki aktif atomlarla kimyasal bağ kurduğu en kritik aşamadır. Tüm süreç, organize ve geometrik uyumluluk gerektiren sıralı adımlar zinciriyle yürütülür.

Sabatier İlkesi: "Ne Fazla Ne Az" Dengesi

İdeal Bağlanma

İdeal bir katalizörün reaktanları "ne çok zayıf ne de çok güçlü" tutması gerektiği bu ilkeyle ortaya konmuştur.

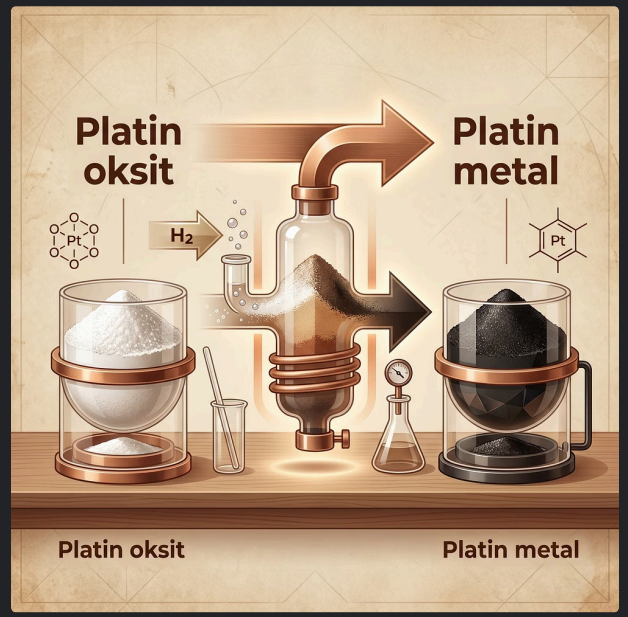
İki Uç Durum

Bağ çok zayıfsa moleküller reaksiyona girecek kadar yüzeyde kalamaz; çok güçlüyse ürün desorbe olamaz ve yüzey bloke olur.

d-Bandı Ayarı

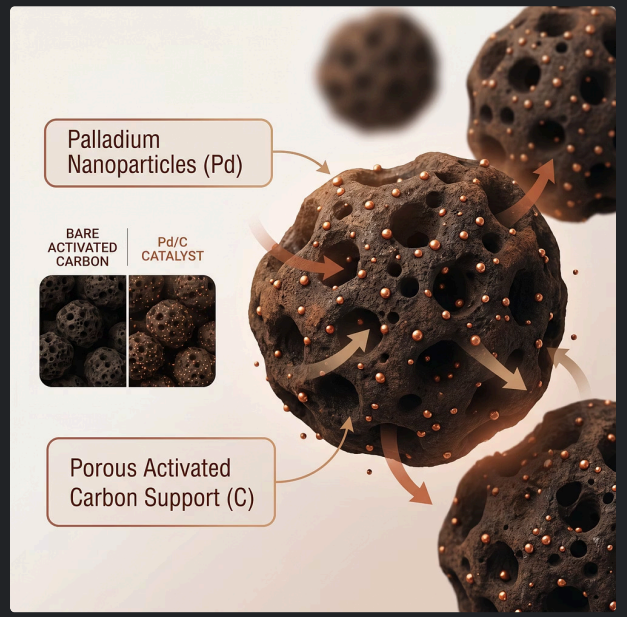
Bu hassas denge, metallerin elektronik yapılarındaki d-bandı merkezi konumunun ince ayarıyla sağlanmıştır. Volkan eğrisinde Pt ve Pd, bu dengenin tam zirvesinde yer alır.

Katalizör Türleri: Adams Katalizörü ve Pd/C



Adams Katalizörü (PtO_2)

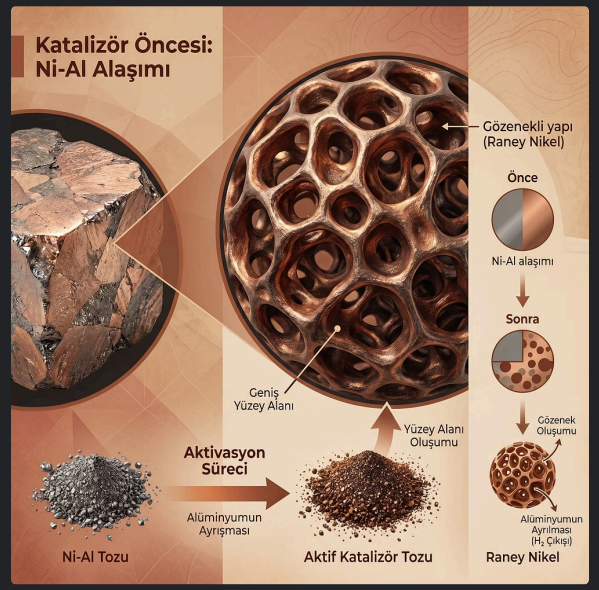
Reaksiyon ortamında H_2 ile indirgenerek metalik Pt siyahına dönüşür; düşük basınç ve oda sıcaklığında etkilidir.



Paladyum/Karbon (Pd/C)

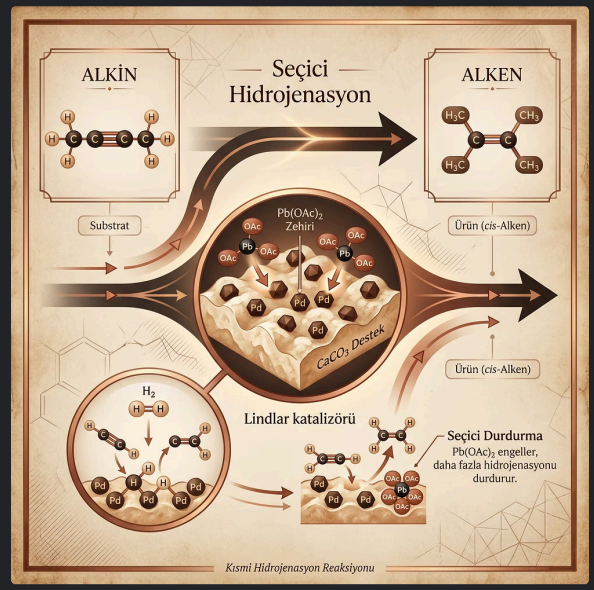
Aktif karbon üzerine dağıtılmış ince Pd parçacıklarından oluşur; yüzey alanı çok yüksektir, en yaygın kullanılan heterojen katalizördür.

Katalizör Türleri: Raney Nikeli ve Lindlar



Raney Nikeli

Ni–Al alaşımından alüminyumun NaOH ile çözülmesiyle elde edilen gözenekli bir nikel formudur; daha yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir, maliyeti düşüktür.



Lindlar Katalizörü

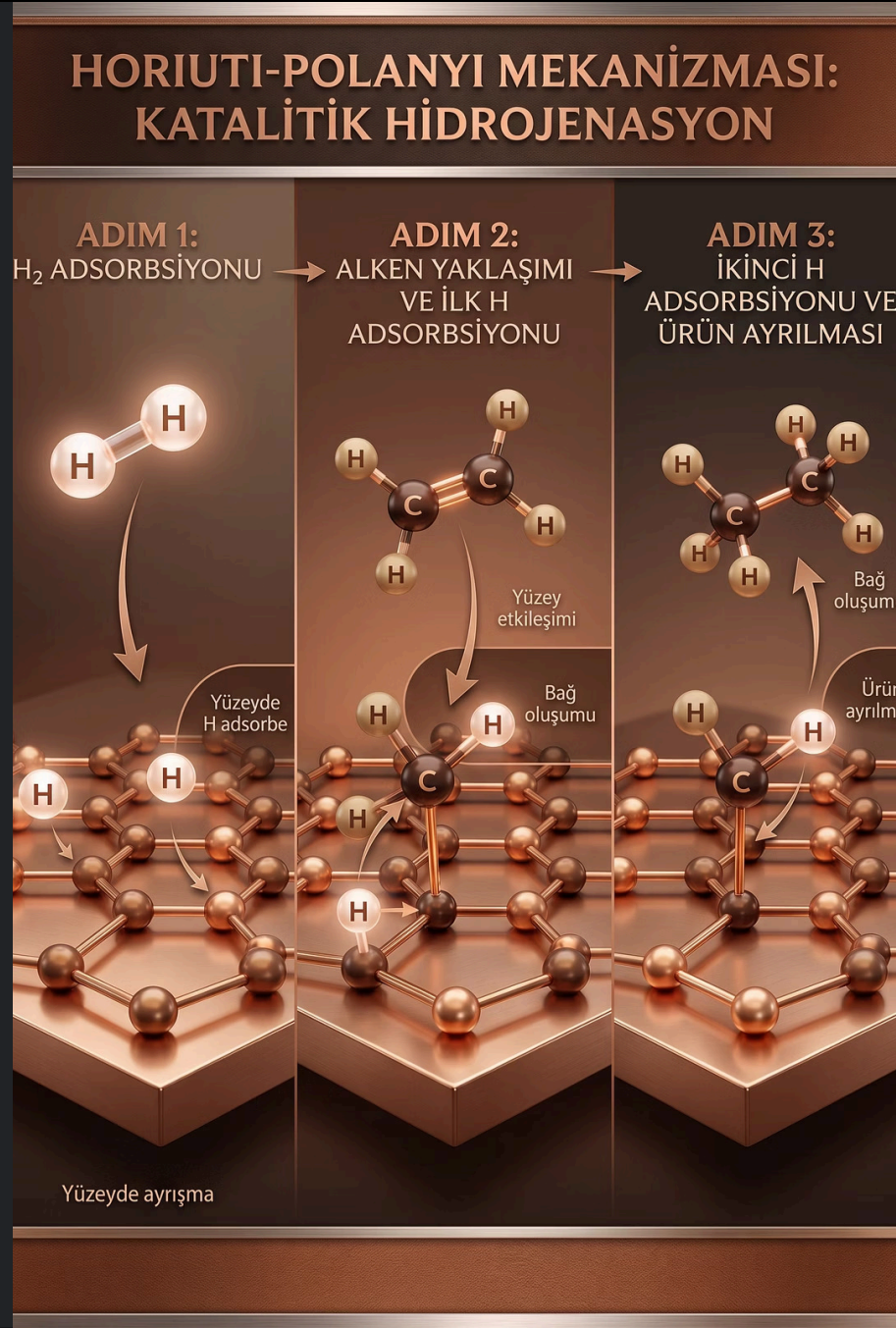
Kurşun asetat veya kinolin ile aktivitesi düşürülmüş Pd/$CaCO_3$'tür; alkinleri alkenlere indirgerken, alkenlerin alkana dönüşmesini engeller — kısmi hidrojenasyon için tasarlanmıştır.

Horiuti-Polanyi Mekanizması: Genel Çerçeve

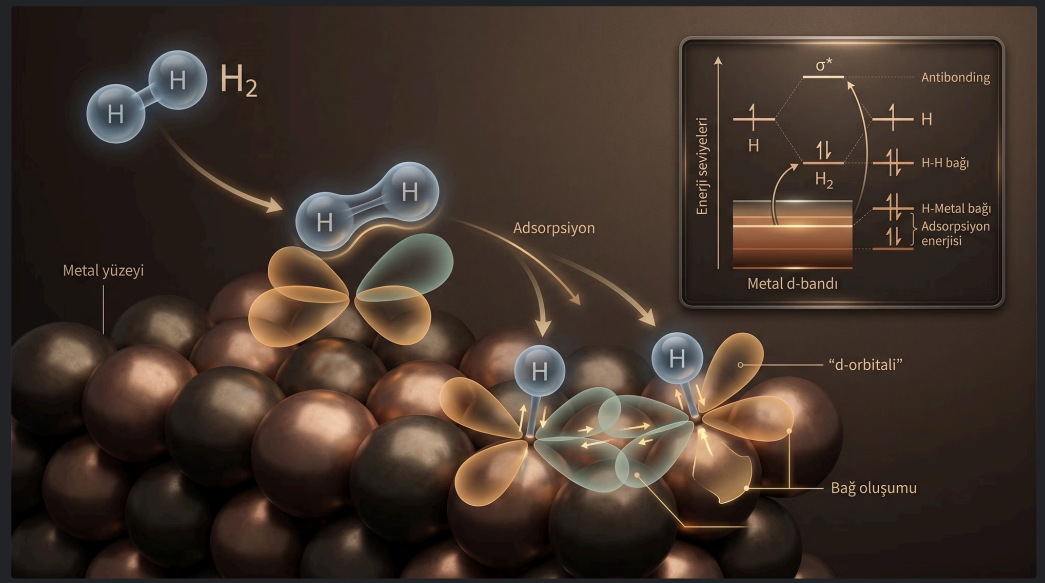
1934 yılında Horiuti ve Polanyi tarafından önerilen ve modern spektroskopik yöntemlerle doğrulanan bu model, reaksiyonun yüzey üzerinde gerçekleşen sıralı adımlar zinciriyle yürütüldüğünü ortaya koyar.

1. **Disosiyatif Adsorpsiyon**
   H_2 molekülü metal yüzeyinde ayrışır
2. **Pi-Kompleksi**
   Alken yüzeye tutunur
3. **1. H Transferi**
   İlk hidrojen aktarımı
4. **2. H Transferi**
   İkinci H transferi ve desorpsiyon

Tek bir çarpışmayla değil, organize ve geometrik uyumluluk gerektiren bir süreçle gerçekleştirilir.



Adım 1: Hidrojenin Disosiyatif Adsorpsiyonu



01

d-Orbital Etkileşimi

Metal atomlarının yüzeydeki boş d-orbitalleri ile H_2'nin sigma bağı elektronları etkileşime girer.

02

Elektron Aktarımı

Metalden hidrojenin anti-bağ orbitaline (σ*H–H) elektron aktarımı gerçekleşir; bu H–H bağını zayıflatır ve koparır.

03

M–H Bağı Oluşumu

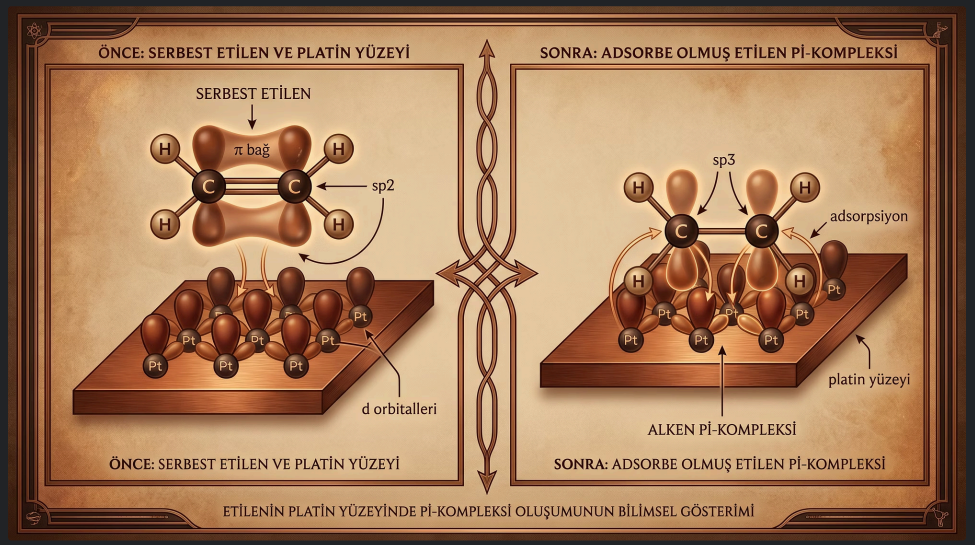
Sonuçta iki ayrı H atomu metal yüzeyine M–H bağlarıyla bağlanır: **disosiyatif adsorpsiyon**.

04

Geri Dönüşümlülük

Bu adım genellikle hızlı ve geri dönüşümlüdür.

Adım 2: Alkenin Pi-Kompleksi Oluşturarak Adsorpsiyonu



01

Pi-Kompleksi Oluşumu

Alken molekülünün pi bağındaki elektron bulutu, metalin boş d-orbitalleriyle etkileşime girerek **pi-kompleksi** oluşturur.

02

Yatay Konumlanma

Alken, çift bağı üzerinden metal yüzeyine paralel olarak "yatar".

03

Hibritleşme Değişimi

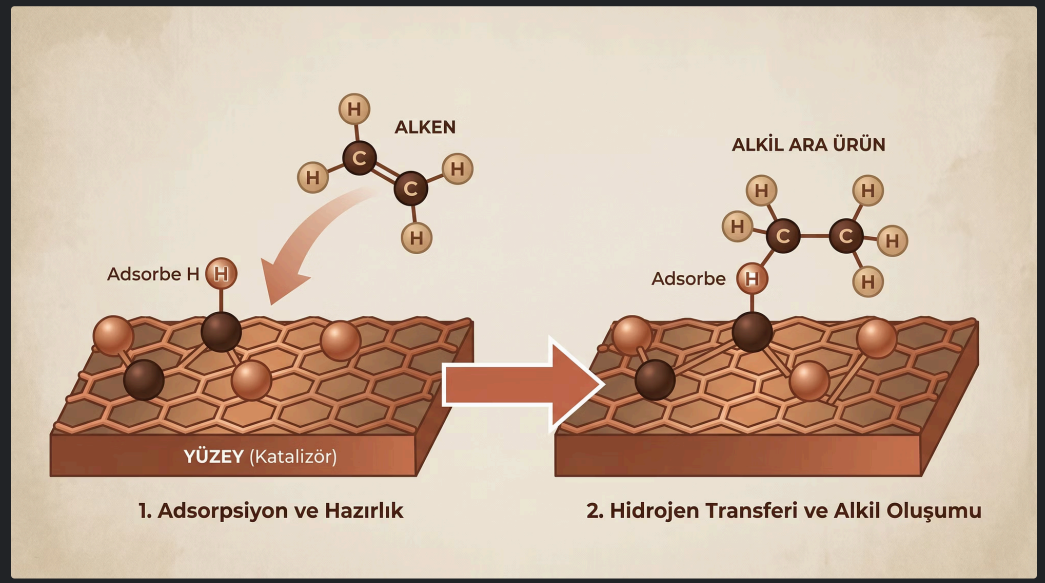
Karbon atomlarının hibritleşmesi sp2'den sp3'e doğru kaymaya başlar; düzlemsel geometri bozulur, substituentler yüzeyden uzağa bükülür.

04

Bağ Zayıflaması

C=C bağı uzar ve zayıflar.

Adım 3: Birinci Hidrojen Transferi



H Atomu Difüzyonu

Yüzeyde adsorbe olmuş bir H atomu, yüzey üzerinde difüze olarak adsorbe alkenin bir karbon atomuna transfer olur.

C–H ve M–C Bağları

Bir C–H bağı oluşurken, metal ile diğer karbon arasında bir M–C sigma bağı kurulur.

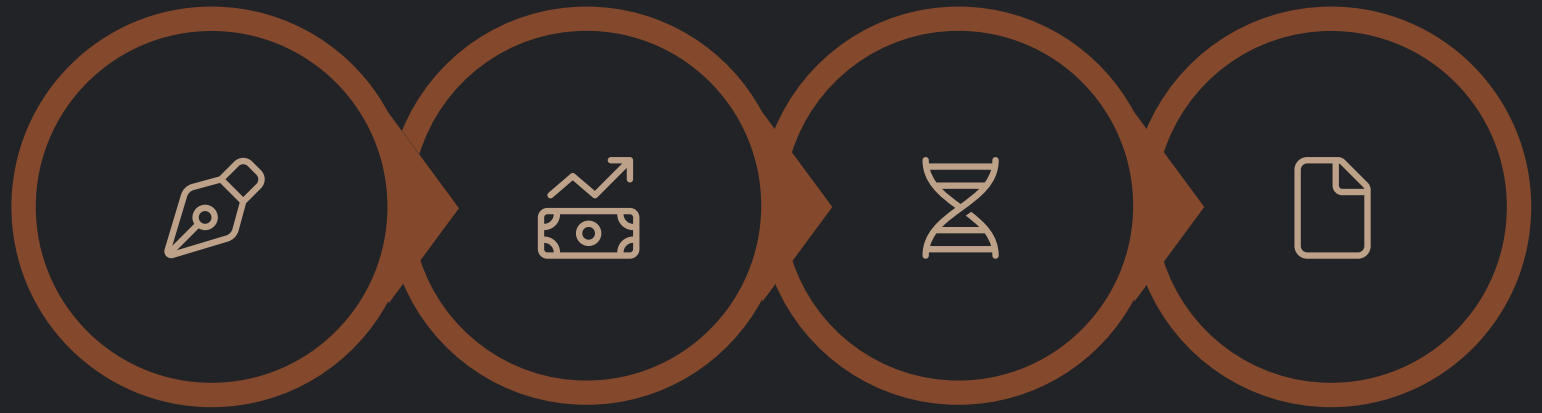
Alkil Ara Ürünü

Sonuçta yüzeyde, metale tek karbon atomundan bağlı bir **alkil ara ürünü** oluşur.

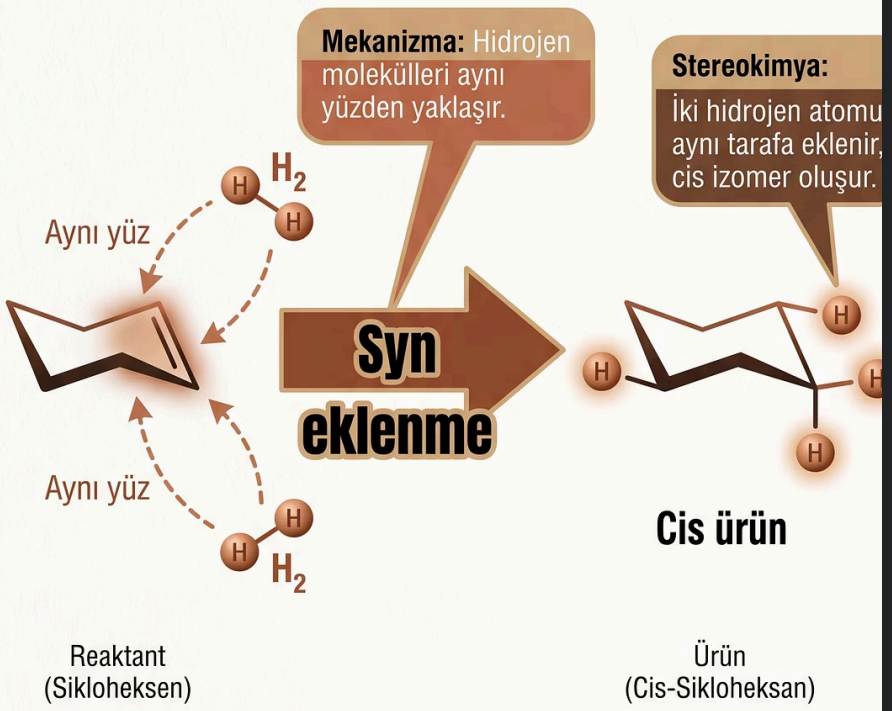
H–D Değişimi

Bu adımın geri dönüşümlü olması, D_2 varlığında tepkimeye girmemiş alkende H–D değişimine neden olabilir.

Adım 4: İkinci Hidrojen Transferi ve Desorpsiyon



Oluşan doymuş alkan, alkene kıyasla çok daha zayıf (van der Waals) kuvvetlerle tutunduğu için yüzeyden kolayca ayrılır. Katalizör yüzeyi böylece yeni reaktanları kabul etmek üzere yeniden hazır hale gelir.



Stereokimyasal Sonuç: Syn-Katılma

Horiuti-Polanyi mekanizmasının en belirgin stereokimyasal çıktısı, hidrojenasyonun **syn-katılma** (aynı taraftan katılma) şeklinde gerçekleşmesidir.

Aynı Yüzeyden Katılma

Alken katı metal yüzeyine bir yüzüyle yapıştığı için her iki H atomu da aynı yüzeyden gelir.

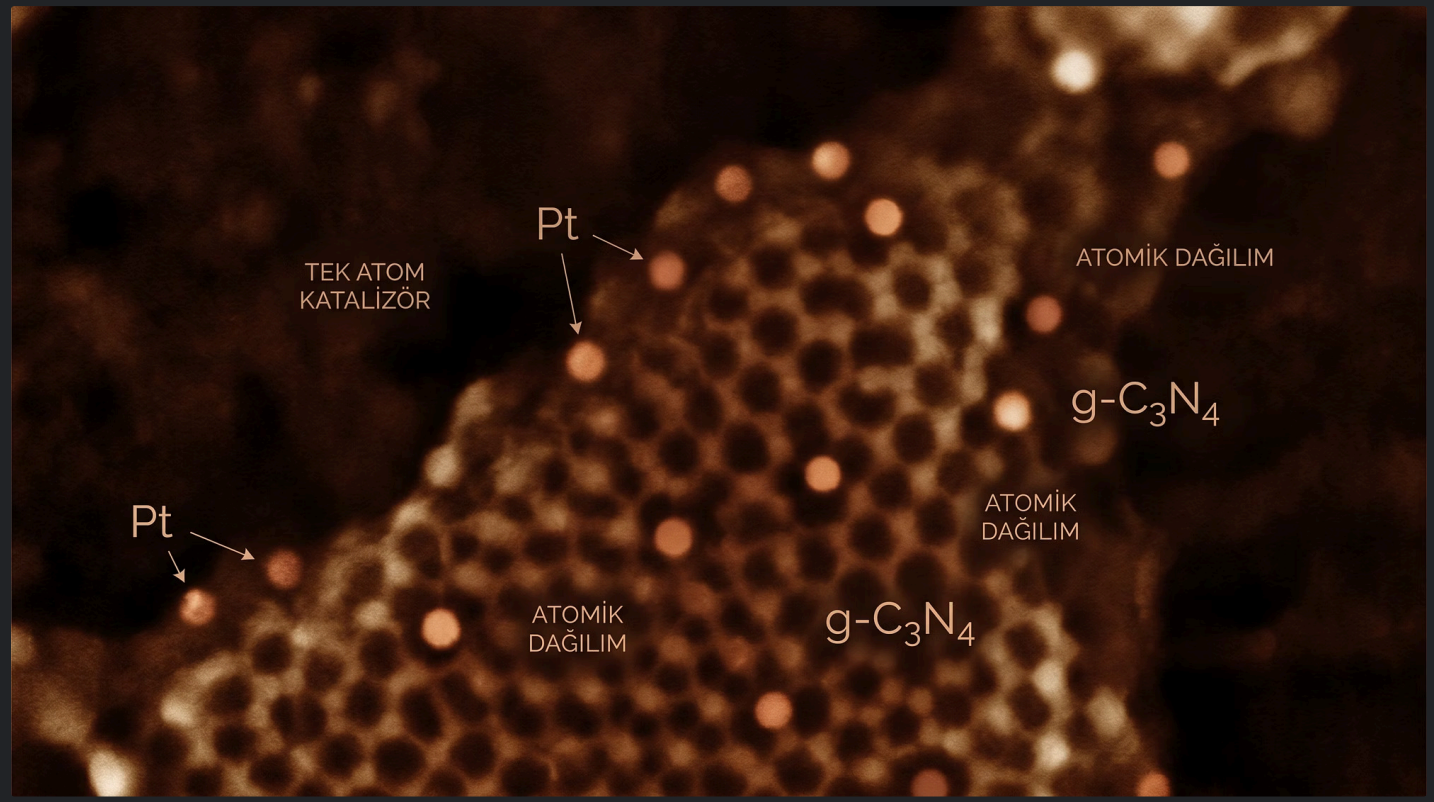
cis Ürün Baskınlığı

1,2-dimetilsiklohekzenin katalitik hidrojenasyonunda baskın olarak **cis-1,2-dimetilsiklohekzan** oluşur.

Trans İzomer

Trans izomer oluşumu bu mekanizma gereği beklenmez.

Tek Atomlu Katalizörler (SACs): %100 Atom Verimliliği



Geleneksel nanopartikül katalizörlerde iç kısımdaki atomlar reaksiyona katılamaz; bu, değerli metallerin verimsiz kullanımına yol açar.

İzole Atom Dağılımı

SAC sistemlerinde metal atomları bir destek malzemesi üzerine izole biçimde, tek tek dağıtılır.

2024 Çalışması

$g\text{-}C_3N_4$ üzerine yerleştirilen tekil Pt atomlarının koordinasyon çevresi değiştirilerek (Pt–N_5'ten Pt–N_3'e geçiş) elektron yoğunluğu artırılmıştır.

550 Katlık Artış

Bu elektronik değişim, H_2 disosiyasyon bariyerini düşürmüş ve seçici hidrojenasyon aktivitesinde **550 katlık artış** sağlamıştır.

SAC Mekanistik İçgörü: d-Bandı Merkezi ve Sabatier Noktası

Atomik Çevre Bağımlılığı

Katalitik aktivitenin yalnızca metalin türüne değil, atomik çevresiyle (koordinasyon küresi) kurduğu hassas ilişkiye bağlı olduğu görülmüştür.

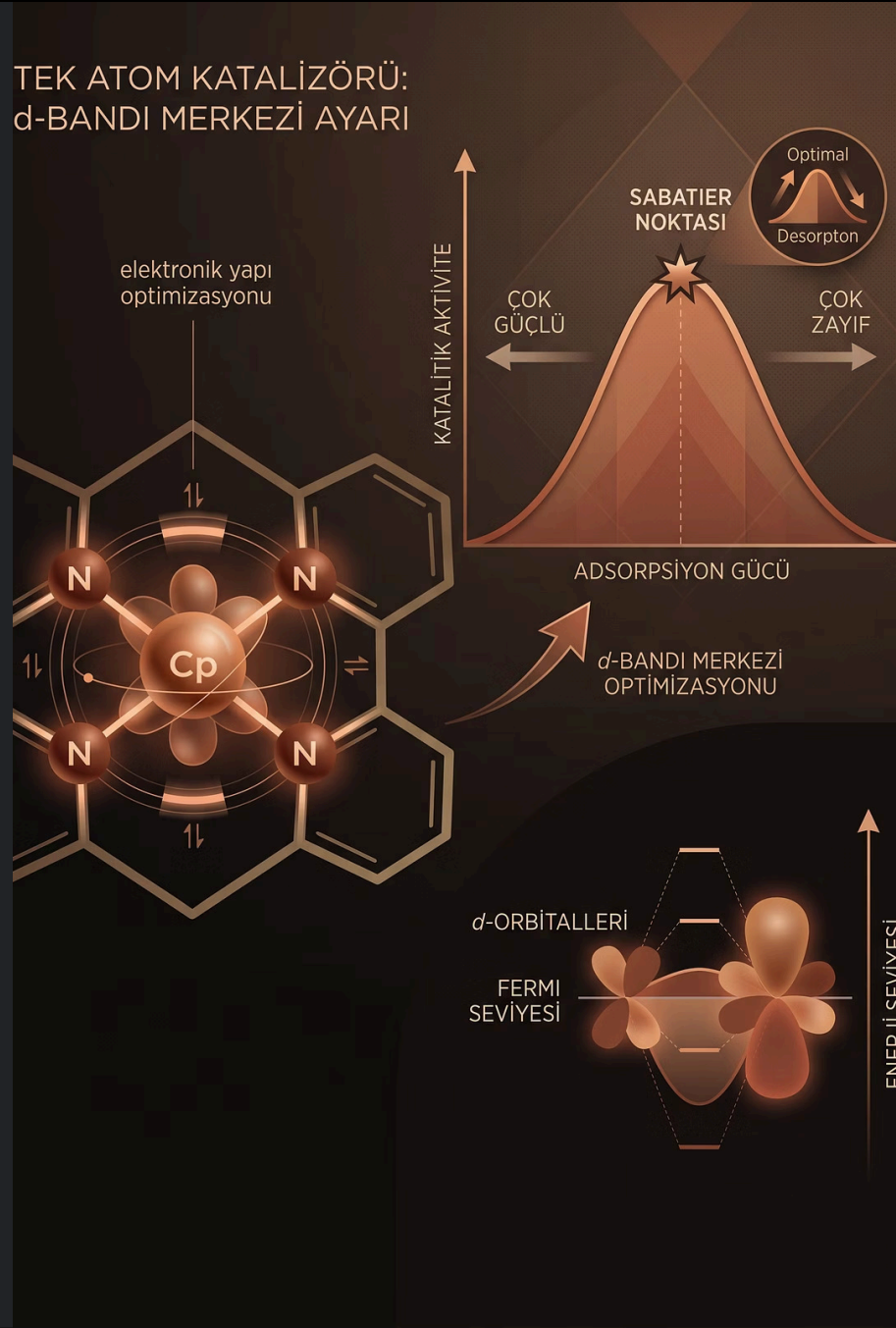
d-Bandı İnce Ayarı

d-bandı merkezinin (d-band center) konumunun "ince ayarı" (fine-tuning), reaktanların yüzeye bağlanma gücünü optimize eder.

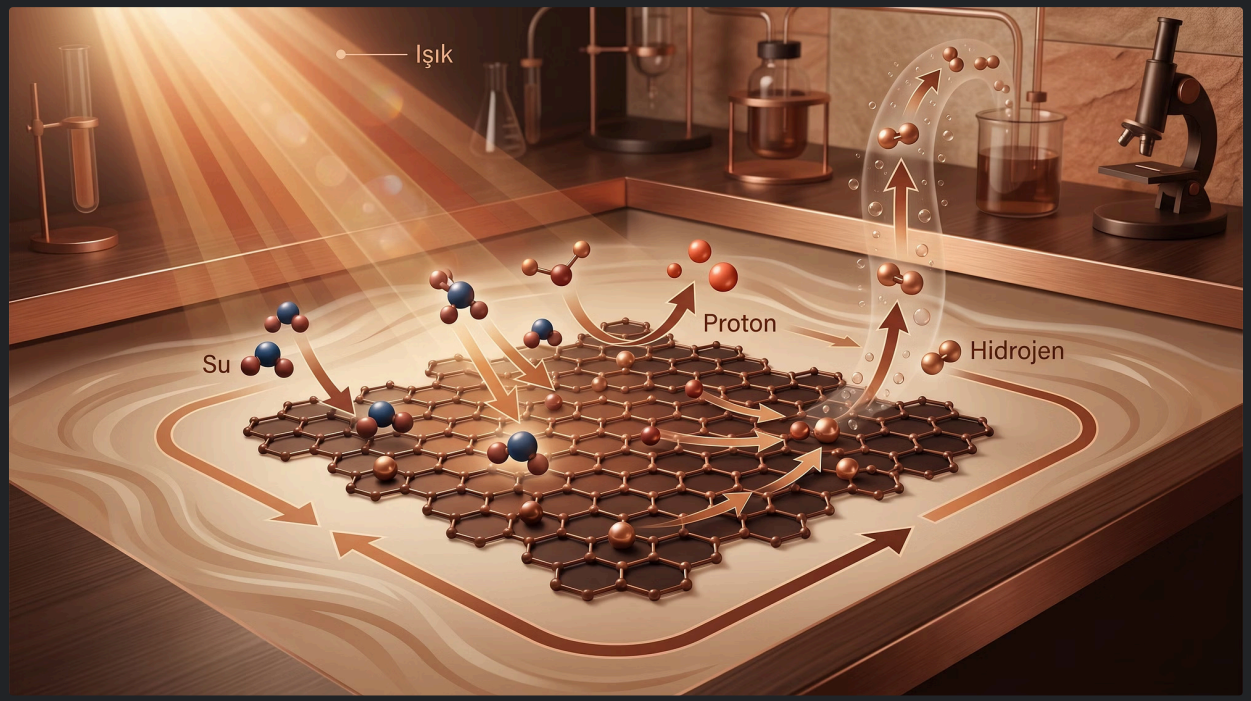
Sabatier Noktası

Bu optimizasyon, Sabatier ilkesinin ideal noktasına ulaşılmasını sağlar.

> Atom sayısı düzeyindeki koordinasyon değişikliği, sistemin tüm aktivitesini dönüştürmektedir.



Fotokatalitik Hidrojenasyon: Su Proton Kaynağı Olarak



Geleneksel süreçler yüksek basınçlı H_2 gazı gerektirir; yeşil kimya prensipleri doğrultusunda su (H_2O) bu kaynağın yerine geçirilmesi hedeflenmektedir.

Yeşil kimya: H_2 gazı yerine su kullanımı, sürdürülebilir kataliz için kritik bir adımdır.

2024 Advanced Science Çalışması

Pt/g-C_3N_4 fotokatalizörü kullanılarak güneş ışığıyla su ayrıştırılmış, elde edilen protonlar alken hidrojenasyonunda kullanılmıştır.

Kinetik Zorluk

Suyun oksidasyonu kinetik olarak zordur ve alkenin istenmeyen oksidasyonuyla yarışır.

Fotokatalitik Sistemde İşbirlikçi Kataliz

HCl Kokatalizörü

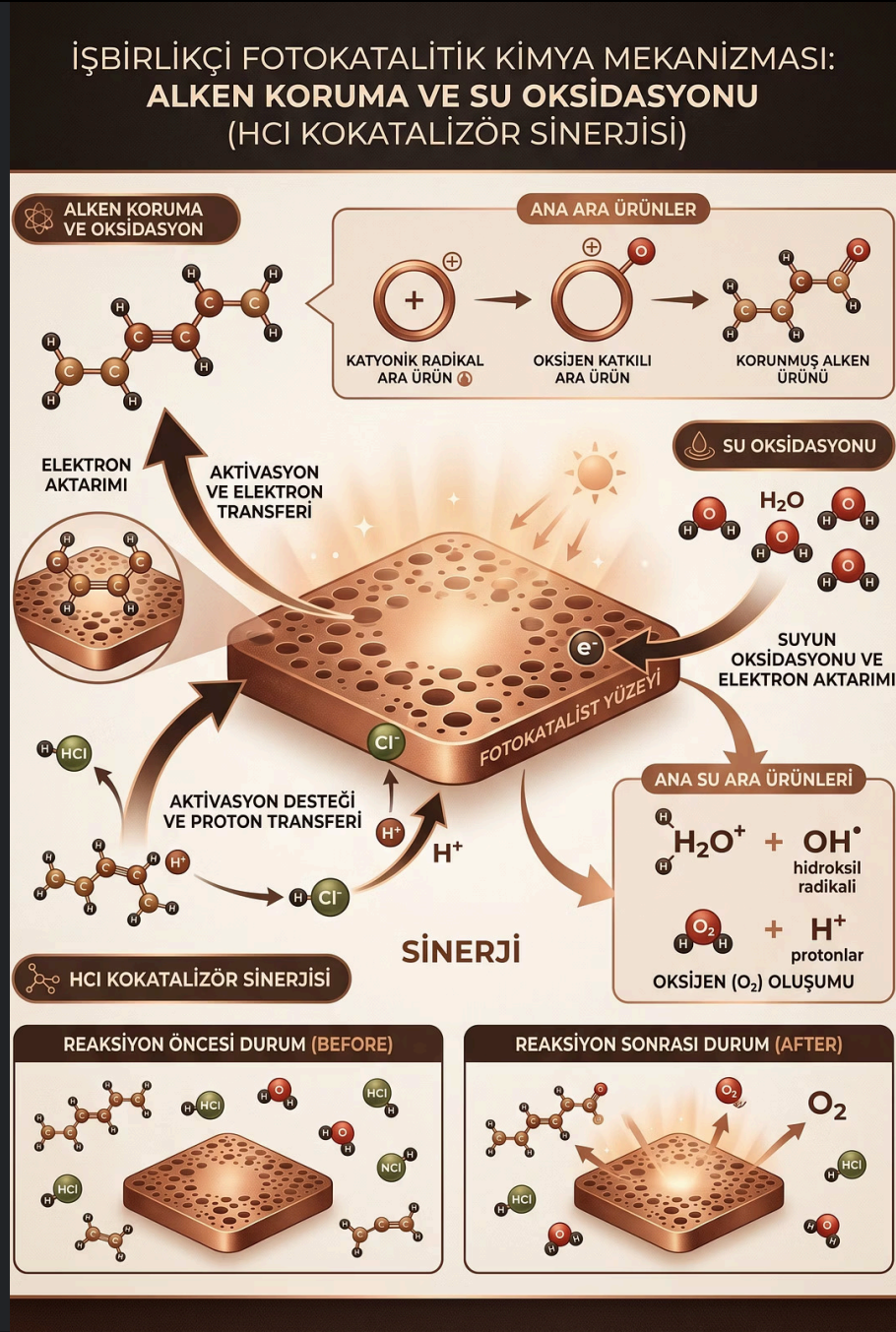
Sisteme HCl kokatalizörü eklenerek suyun oksidasyon yarı reaksiyonu hızlandırılmış, eş zamanlı olarak alkenin oksidasyonu baskılanmıştır.

Dramatik Verimlilik Artışı

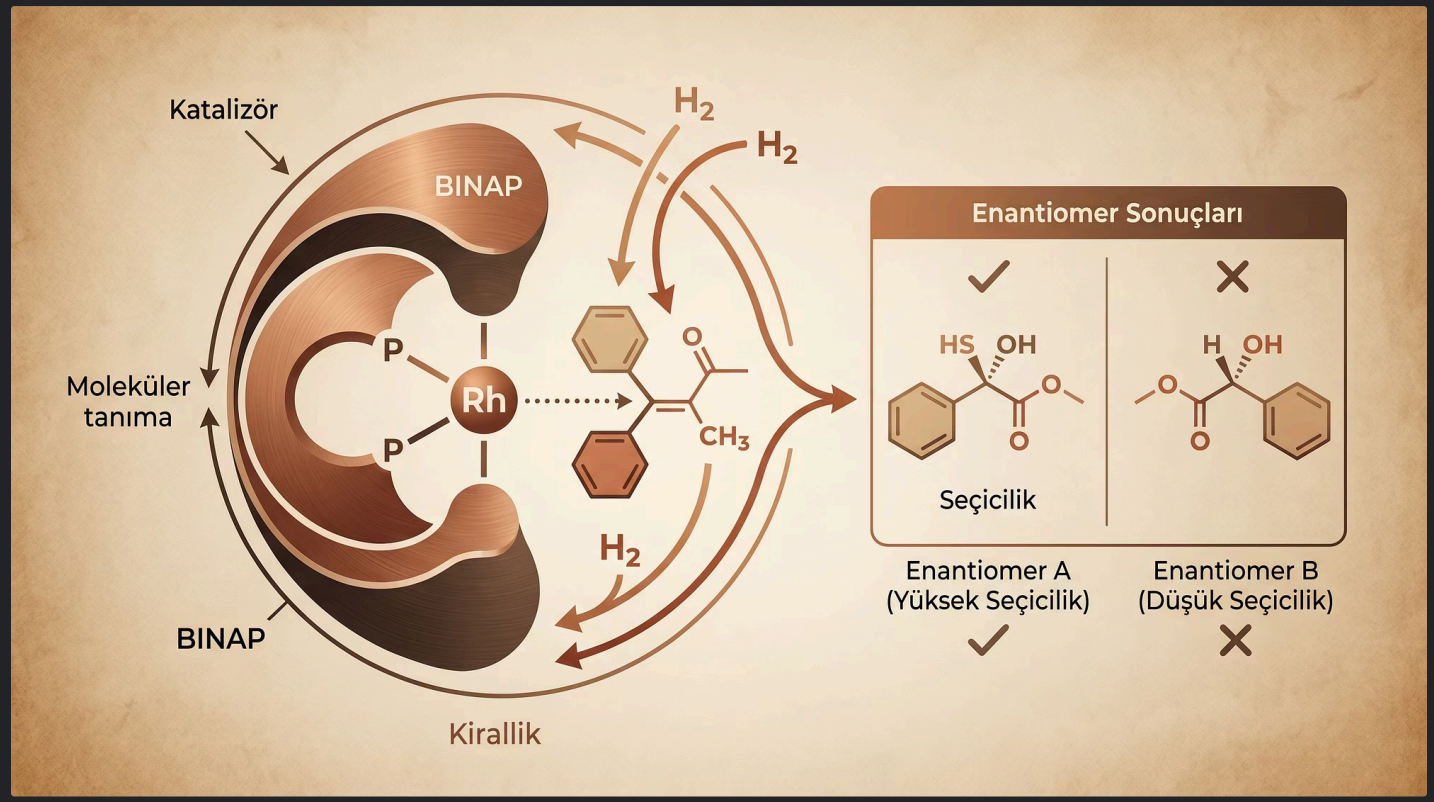
Bu "işbirliği" sistemin verimliliğini dramatik biçimde artırmıştır.

Kompleks Sistemlerin Transferi

Bulgu, birden fazla bileşenin uyumlu çalışması gerektiren kompleks sistemlerin inorganik ortamlara taşınmasının mümkün olduğunu ortaya koyar.



Enantioseçici Hidrojenasyon: Kiral Cep Tasarımı



İlaç endüstrisinde kiral moleküllerin yalnızca tek bir enantiomeri tedavi edici özellik taşır; diğeri etkisiz veya zararlı olabilir.

Kiral Fosfin Ligandları

Kiral fosfin ligandları (BINAP, DuPhos gibi) katalizör metaline bağlanarak reaksiyon ortamında kiral bir "cep" oluşturur.

%99+ Enantioseçicilik

Ir ve Rh bazlı yeni nesil katalizörlerle tetrasübstitüye alkenlerin hidrojenasyonunda **%99'un üzerinde enantioseçicilik (ee)** elde edilmektedir.

Moleküler Tanıma

Katalizör ile substrat arasında, enzimlerdeki "anahtar-kilit" uyumuna benzer geometrik eşleşme (molecular recognition) sağlanır.

Enantioseçici Hidrojenasyon: Endüstriyel Ölçek

L-DOPA

Parkinson ilacı sentezinde **Rh–DIPAMP kompleksi** kullanılmaktadır.

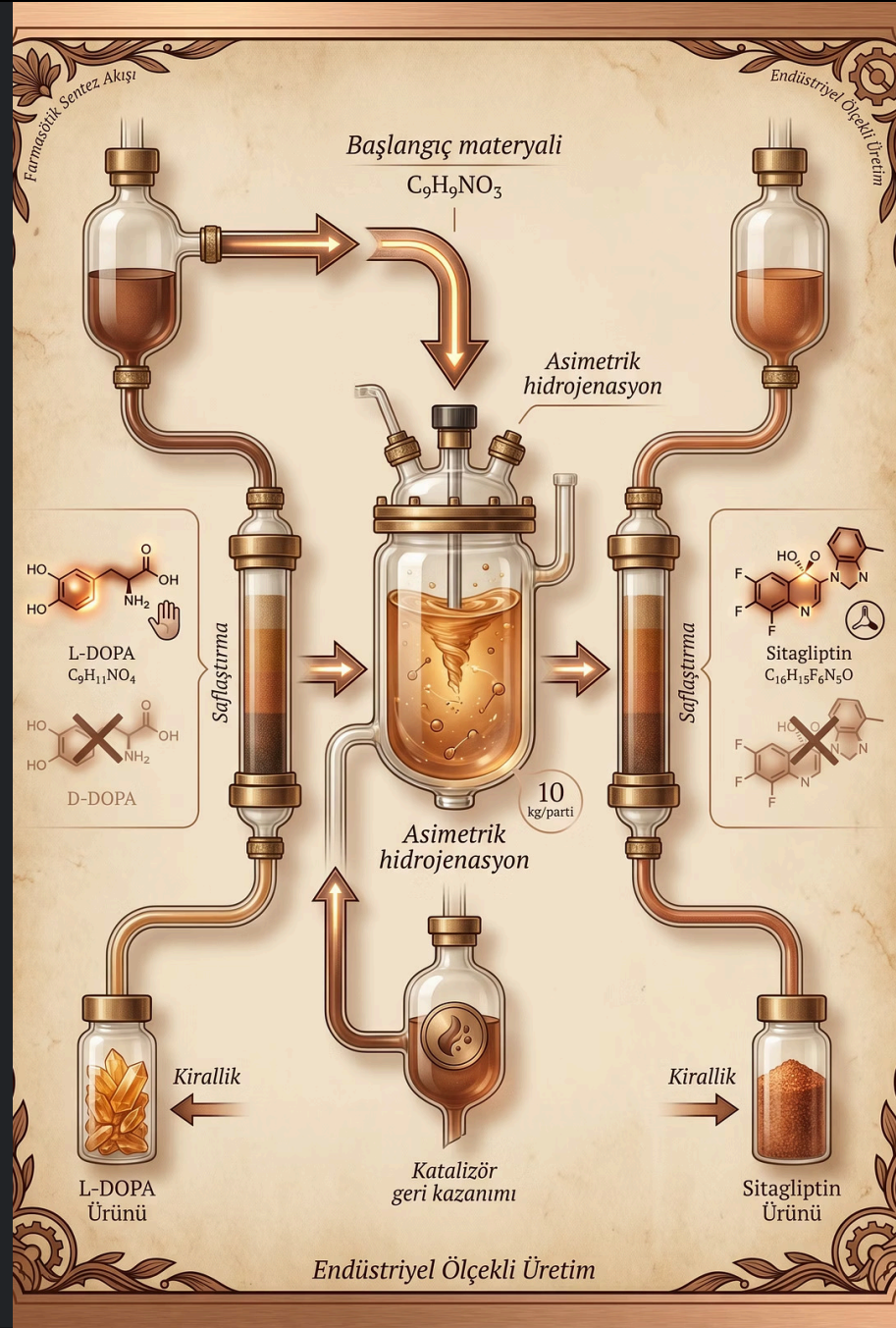
Sitagliptin

Diyabet ilacı üretiminde **Rh–Josiphos bazlı enamin hidrojenasyonu** standarttır.

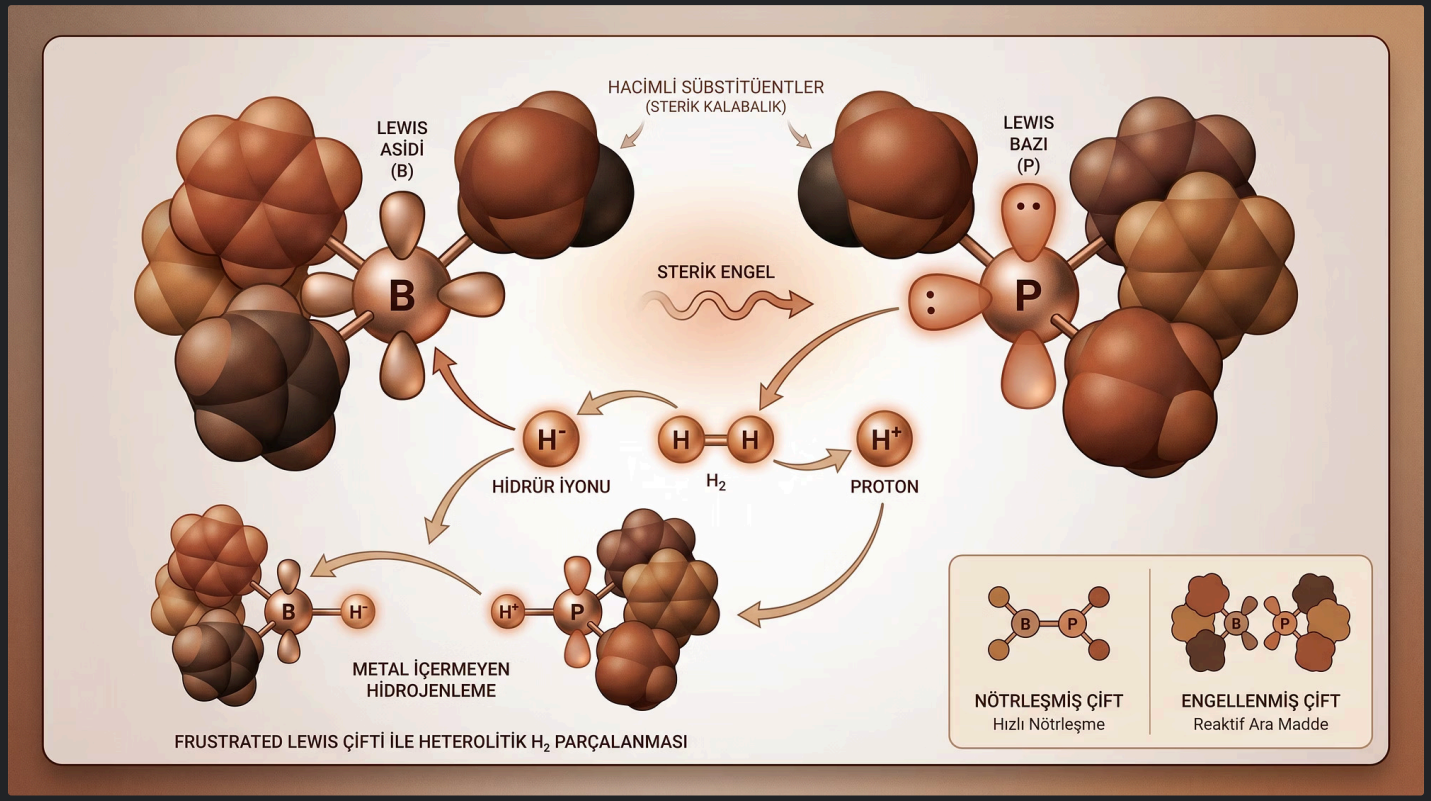
Metolachlor

Herbisit sentezinde asimetrik hidrojenasyon teknolojileri endüstriyel ölçeğe taşınmıştır.

Bu süreçlerde cansız metal komplekslerinin sağ ve sol eldiveni ayırt eder gibi molekülleri ayırt etmesi, maddenin yapısına kodlanmış geometrik bilgilerin teknolojiye transferidir.



Frustrated Lewis Pairs (FLP): Metal İçermeyen Kataliz



Pahalı ve toksik metallere alternatif olarak geliştirilen bu sistemlerde sterik engeller nedeniyle birbiriyle birleşemeyen (nötralleşemeyen) Lewis asidi ve bazı kullanılır.

Heterolitik H_2 Parçalanması

Bu "engellenmişlik," asit ve baz arasındaki boşluğa giren H_2 molekülünü heterolitik olarak (H^+ ve H^-) parçalar.

2020–2024 Çalışmaları

Bor ve fosfor/azot içeren FLP sistemlerinin metal kullanmadan alkenleri etkin biçimde hidrojenleyebildiği gösterilmiştir.

İşbölümü ve Mesafe Ayarı

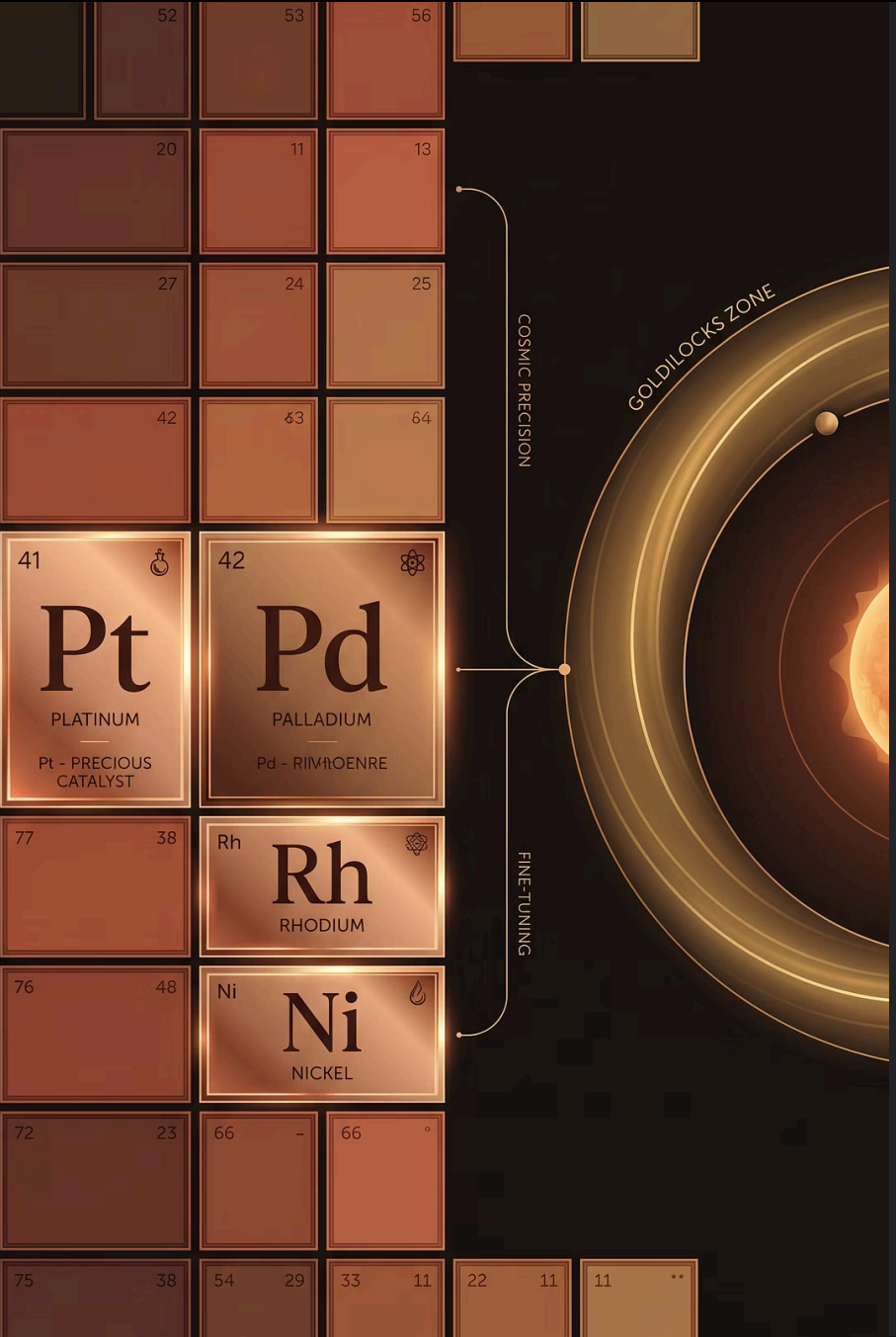
Moleküler düzeydeki "işbölümü" ve "mesafe ayarı" reaktiviteyi doğurmaktadır.

Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırması

Sistem	Aktif Merkez	Avantaj	Dezavantaj
Heterojen Pd/C	Metal yüzeyi	Kolay ayrıştırma, tekrar kullanım	Düşük seçicilik
Homojen (Wilkinson)	Metal kompleksi	Yüksek seçicilik	Ayrıştırma zorluğu
Tek Atomlu (SAC)	İzole atom M–Nx	%100 atom verimliliği	Sentez zorluğu, kümeleşme riski
FLP (metal-free)	Lewis asit-baz çifti	Metal içermez, ucuz	Neme karşı hassasiyet

Endüstriyel Uygulamalar

Alan	Ürün	Katalizör	İşlev
Gıda	Margarin	Ni (heterojen)	Sıvı yağların katıya dönüştürülmesi
Petrokimya	Benzin/Dizel	Pt/Re (heterojen)	Kükürt giderme ve doyurma
İlaç	L-DOPA	Rh–DIPAMP	Asimetrik sentez
İlaç	Sitagliptin	Rh–Josiphos	Enamin hidrojenasyonu
Polimer	Naylon-6,6	Ni veya Pd	Heksametilendiamin sentezi



Sabatier İlkesi ve Elementlerin Hassas Ayarı

Periyodik tablodaki elementlerin yalnızca çok azı (Pt, Pd, Rh, Ni) Sabatier dengesini sağlar.

d-Bandı Hassasiyeti

Pt atomunun d-bandı merkezi mevcut konumundan çok az yukarıda ya da aşağıda olsaydı, reaksiyon ya hiç başlamayacak ya da katalizör anında zehirlenecekti.

"Goldilocks" Bölgesi

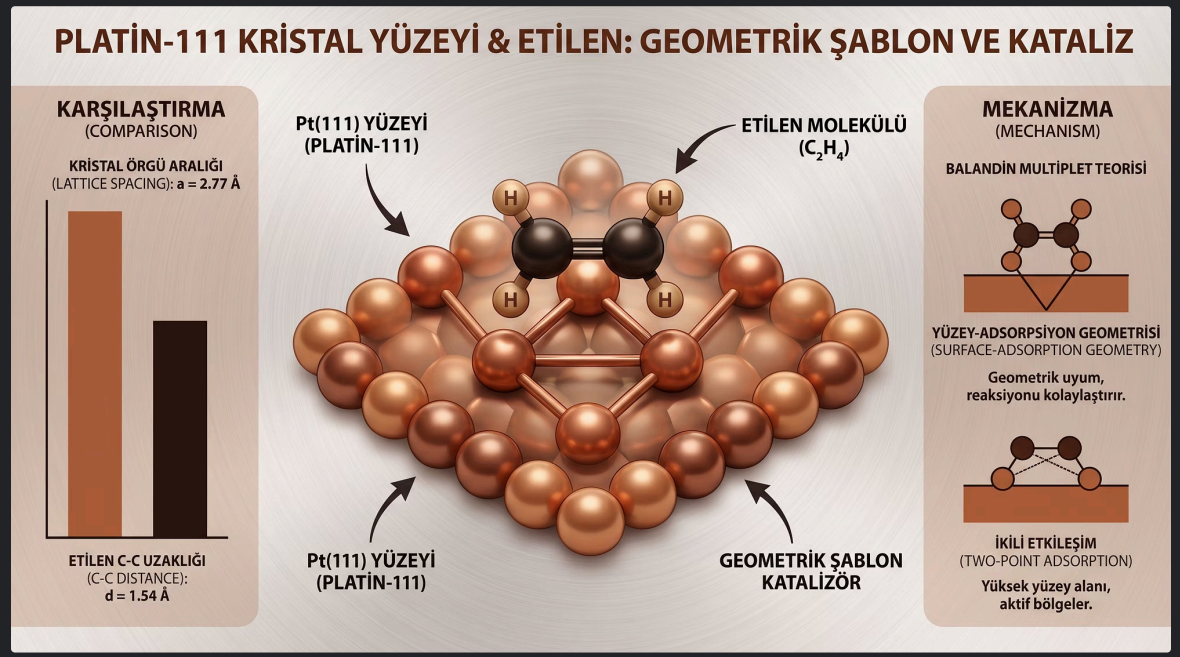
Elementlerin özellikleri, yaşam için gerekli kimyasal dönüşümleri mümkün kılacak "Goldilocks" bölgesine yerleştirilmiş durumundadır.

Fine-Tuning Argümanı

Bu hassas ayar, kimya düzeyinde kozmolojideki Fine-Tuning argümanlarıyla örtüşmektedir.

> Elementlerin bu özelliklerini rastgele elde etmediği; belirli bir gayeye hizmet edecek potansiyelde tertip edildiği görülmektedir.

Geometrik Uyumluluk: Şablon ve Molekül

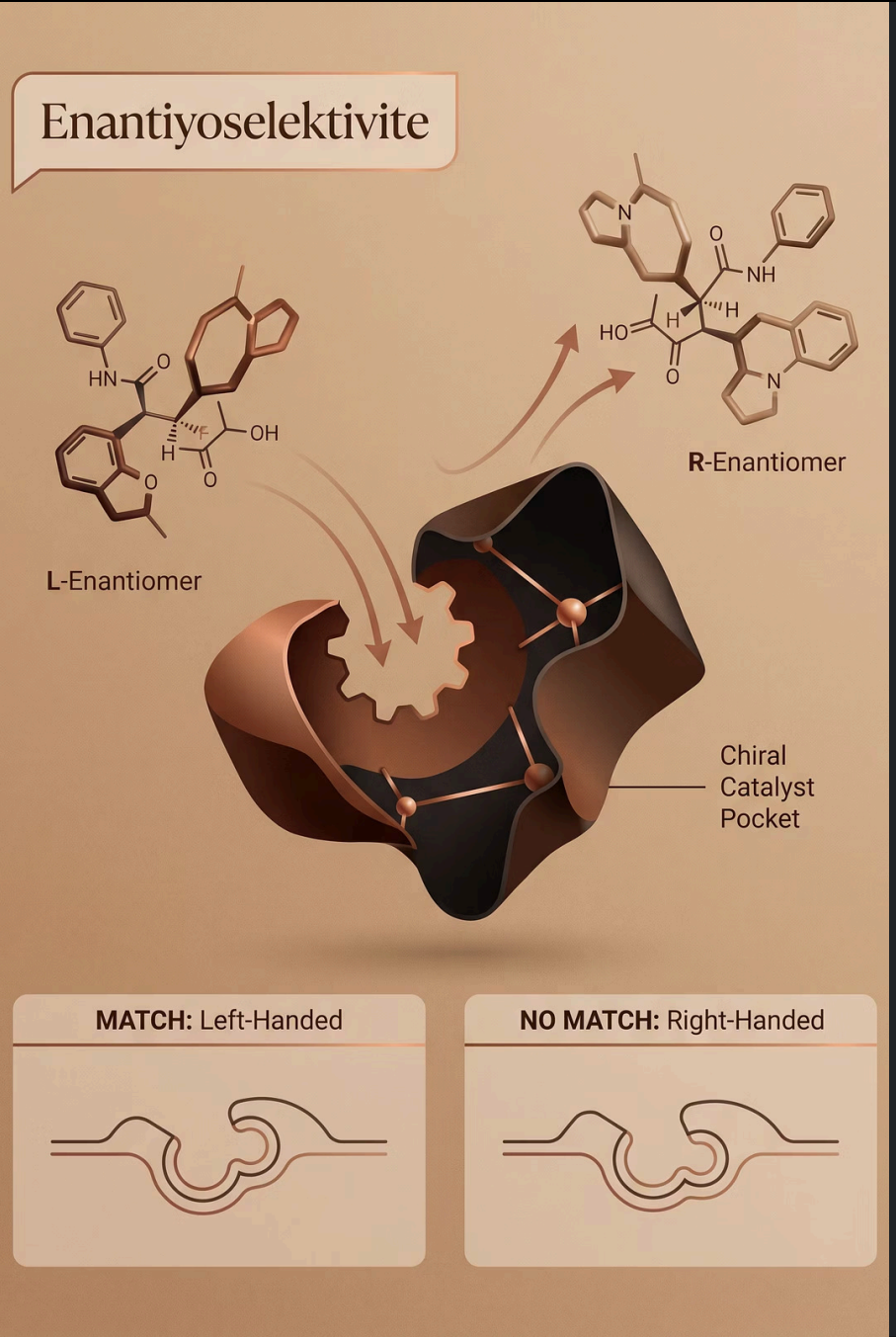


Balandin'in Multiplet Teorisi, reaktan molekülünün geometrisi ile katalizör yüzeyindeki atom dizilişi (kafes sabiti) arasında bir uyumun zorunlu olduğunu öngörür.

- Pt(111) kristal yüzeyindeki atomlar arası mesafe, etilenin karbon atomları ve ayrışan hidrojenlerin bağlanabileceği en uygun geometrik şablonu sunar.

Birbirinden bağımsız görünen varlıkların (yer altındaki metal ve atmosferdeki organik gaz) atomik dizilişini belirleyen yasalar, birbirini tamamlayacak şekilde işler.

> Bu geometrik karşılık, birbiriyle hiçbir iletişimi olmayan iki varlığın aynı tasarım dilinin parçaları olduğuna işaret etmektedir.



Kirallik ve Seçicilik: "İlim" Gerektiren Ayrım

Moleküler Tanıma

Asimetrik hidrojenasyonda %99'un üzerinde enantioseçicilik, moleküler düzeyde bir "tanıma" ve "ayırt etme" olayıdır.

Sağ-Sol Ayrımı

Katalizör, kendisine yaklaşan molekülün sağ veya sol formunu ayırt etmekte ve yalnızca hedeflenen formu üretmektedir.

Kodlanmış Bilgi

Bu seçicilik, ligandın yapısına yerleştirilmiş sterik ve elektronik bilgilerden kaynaklanır.

> Cansız ve şuursuz atomlardan oluşan bir ligandın bu denli hassas bir ayrımı gerçekleştirebilmesi, "ilim" gerektiren bir işlemin akılsız sebeplere yüklenemeyeceğini gösterir.

Antropomorfik Dil ve Ontolojik Yanılgı

Kimya literatüründe sıkça karşılaşılan "atomlar oktetini tamamlamak ister", "alkenler doyurulmak ister", "sistem kararlılığı seçer" gibi ifadeler, gerçekliğin yerini alan bir "dil tutulması"na neden olmaktadır.

Cansız Madde ve "İstek"

Cansız madde bir "istek" duymaz; gözlenen eğilim, termodinamik yasalar çerçevesinde gerçekleşen zorunlu bir yönelimdir.

Enerji Minimizasyonu

Enerjinin minimizasyonu prensibi maddenin kendi tercihi değil, tabi olunan evrensel bir yasadır.

Eksik Nedensellik

Faili gizleyip fiili atoma vermek bilimsel bir açıklama değil, eksik bir nedensellik atfıdır.

Katalizör Bir "Perde"dir: Gerçek Fail Sorusu

Yanıltıcı İfade

"Platin bu reaksiyonu gerçekleştirdi" ifadesi yanıltıcıdır; Pt metali, kendisine yüklenen özellikler sayesinde reaksiyona vasıta olur, reaksiyonun mutlak faili değildir.

Fırça ve Ressam

Bir sanat eserinde fırçayı övüp ressamı görmezden gelmek ne kadar eksik bir yaklaşımsa, katalizörü "gerçek fail" ilan etmek de o derece eksik bir nedensellik kurulumudur.

Katalizör Bir "Görevli"dir

Katalizör bir "görevli"dir; o atomları ve yasaları o anda orada işleten, bu özellikleri bu şekilde var eden Kudretin eseri, maddeye empoze edilmiş bir sanattır.

Hammadde ve Sanat Ayrımı

Katalitik hidrojenasyonun hammaddeleri; proton, nötron ve elektronlardan oluşan karbon ve hidrojen atomlarıdır — kendi başlarına renksiz, kokusuz ve şuursuz yapı taşlarıdır.

Katı Yağ Oluşumu

Bitkisel sıvı yağların hidrojenlenmesiyle elde edilen katı yağlar, hammaddede bulunmayan bambaşka fiziksel özellikler, erime noktaları ve biyolojik işlevler kazanır.

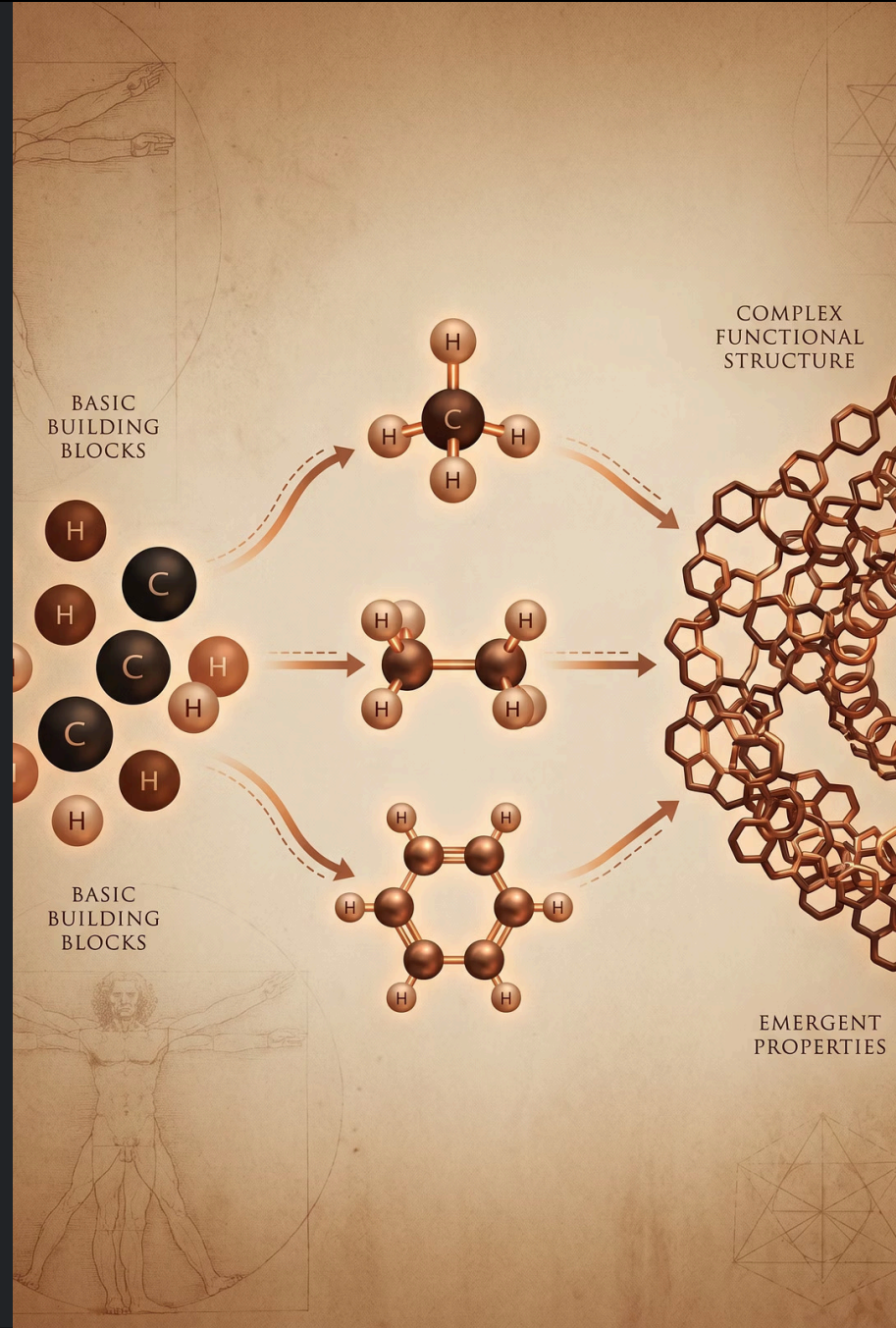
Kiral İlaç Molekülü

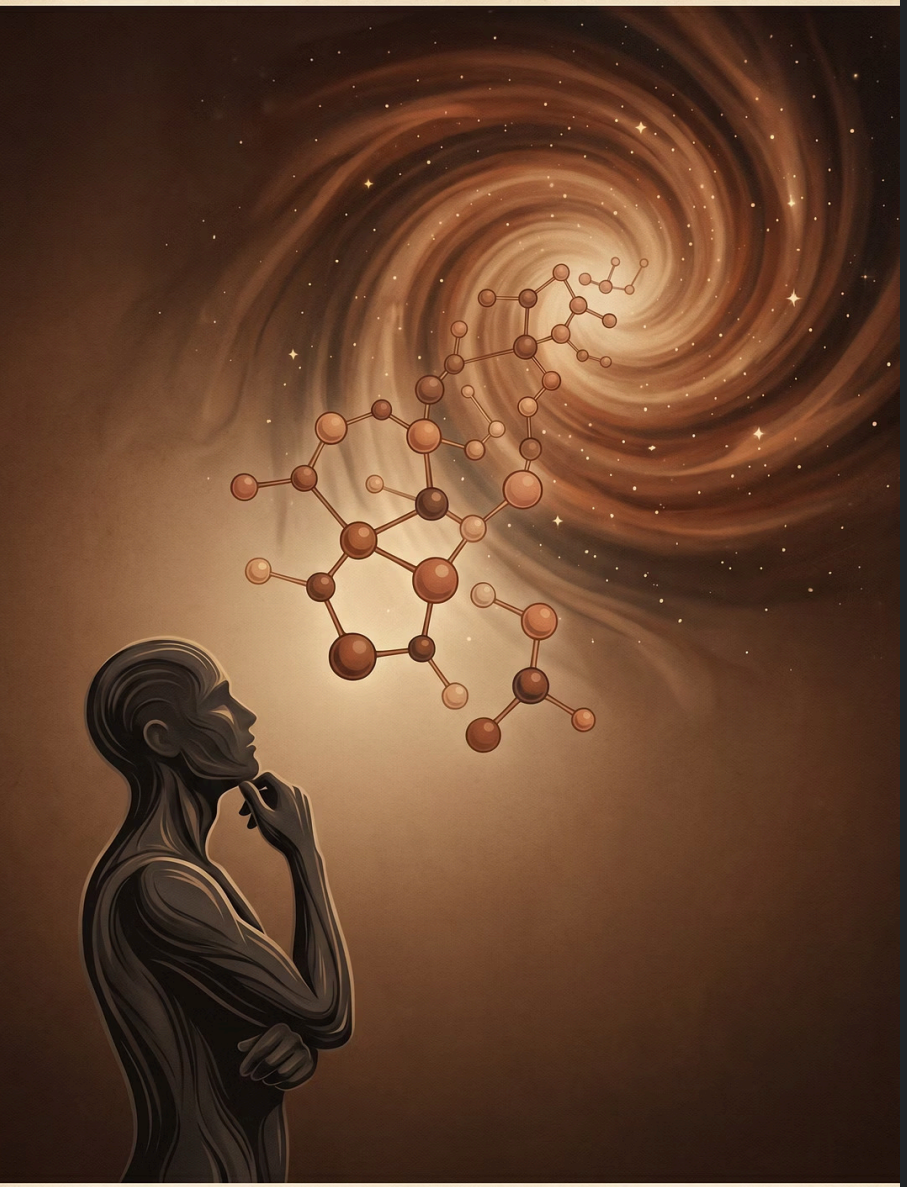
Kiral bir ilaç molekülü, vücutta spesifik bir reseptöre bağlanarak hastalığı tedavi edebilir.

Emergent Özellikler

Bu "emergent" özellikler, karbon atomunun içinde değil; atomların dizilişindeki tertipten doğar.

> Bir şiirin anlamı harflerin içinde değil, harflerin dizilişindeki manadadır.





SYNTHESIS & DISCOVERY

Sentez: Düzenin Dili ve Bilimin Sınırları

Alkenlerin katalitik hidrojenasyonunda incelenen her detay — Sabatier dengesi, geometrik şablon uyumu, syn-katılmanın stereoözelliği, SAC'lerin koordinasyon hassasiyeti ve FLP'nin mesafe ayarlı reaktivitesi — muazzam bir bilgi, hassas bir ölçü ve organizasyon içermektedir.

"Nasıl" Sorusu

Horiuti-Polanyi mekanizması "nasıl" sorusunu mükemmel biçimde yanıtlar.

"Neden" ve "Kim" Soruları

"Neden" ve "kim" soruları, bilimin ölçüm sınırlarının ötesindeki tefekkür alanına kapı açar.

Üç Katman

Atomlar sevk edilen malzeme; katalizörler hassas sistemin işlediği tezgâh; insan aklı ise bu nizamı keşfeden ve teknolojiye taşıyan gözlemcidir.